

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-165417

(43)Date of publication of application : 25.06.1996

(51)Int.Cl. C08L 71/02  
C07C 69/33  
C08G 65/48  
C11C 3/00  
C11C 3/02

(21)Application number : 06-310510

(71)Applicant : NISSHIN OIL MILLS LTD:THE

(22)Date of filing : 14.12.1994

(72)Inventor : TSUCHIYA TAKESHI  
MURATA TAKASHI

## (54) MICROCRYSTALLINE WAX SUBSTITUTE

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an ester compound, capable of stably supplying an esterification product capable of substituting for physical properties of microcrystalline wax derived from a petroleum-based source, producible from a usually used raw material and good in biodegradability.

CONSTITUTION: This microcrystalline wax substitute is an esterification product of a polyglycerol with a mixed fatty acid of two or more kinds containing at least (a) a  $\geq 20\text{C}$  linear saturated fatty acid and (b) a  $\leq 12\text{C}$  linear saturated fatty acid and capable of satisfying conditions of (i), (ii) and (iii). (i)  $\leq 30\text{mol}\%$  component (a) and  $\geq 25\text{mol}\%$  component (b) in the mixed fatty acid; (ii) at (3/1) to (1/1) molar ratio of the components (a)/(b) and (iii)  $\geq 90\%$  esterification ratio based on the polyglycerol.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.07.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2877708

[Date of registration] 22.01.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-165417

(43) 公開日 平成8年(1996)6月25日

| (51) Int.Cl. <sup>a</sup> | 識別記号  | 庁内整理番号  | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|-------|---------|-----|--------|
| C 0 8 L 71/02             | L Q C |         |     |        |
| C 0 7 C 69/33             |       | 9546-4H |     |        |
| C 0 8 G 65/48             | N Q V |         |     |        |
| C 1 1 C 3/00              |       |         |     |        |
| 3/02                      |       |         |     |        |

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平6-310510

(22) 出願日 平成6年(1994)12月14日

(71) 出願人 000227009

日清製油株式会社

東京都中央区新川1丁目23番1号

(72) 発明者 土屋 剛

東京都▲葛▼飾区奥戸2-8-10

(72) 発明者 村田 崇

神奈川県横浜市神奈川区中丸1

(74) 代理人 弁理士 山下 俊平

(54) 【発明の名称】 マイクロクリスタリンワックス代替物

(57) 【要約】

【構成】 ポリグリセリンと、少なくとも成分 (a) : 炭素数が20以上の直鎖状飽和脂肪酸および成分

(b) : 炭素数が12以下の直鎖状飽和脂肪酸を含む2種以上の混合脂肪酸とのエステル化生成物であって、

(i), (ii) および (iii) の条件を満足するマイクロクリスタリンワックス代替物。(i) 混合脂肪酸中、成分

(a) が30モル%以上かつ成分 (b) が25モル%以上である。(ii) 成分 (a) / 成分 (b) = 3 / 1 ~ 1 / 1 (モル比) である。(iii) ポリグリセリンを基準にしたエステル化率が90%以上である。

【効果】 石油系起源のマイクロクリスタリンワックスの物性を代替できるエステル化生成物を安定して供給できる。また本エステル化生成物は慣用的原料から製造でき、生分解性の良いエステル化合物である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリグリセリンと、少なくとも成分

(a) : 炭素数が20以上の直鎖状飽和脂肪酸および成分(b) : 炭素数が12以下の直鎖状飽和脂肪酸を含む2種以上の混合脂肪酸とのエステル化生成物であって、下記(i), (ii)および(iii)の条件を満たすものであるマイクロクリスタリンワックス代替物。

(i) 混合脂肪酸中、成分(a)が30モル%以上、かつ成分(b)が25モル%以上である。

(ii) 前記成分(a)/成分(b) = 3/1 ~ 1/1 (モル比) である。

(iii) ポリグリセリンを基準にしたエステル化率が90%以上である。

【請求項2】 前記ポリグリセリンが、グリセリン単量体を常法により重合させて得られる重合度または平均重合度が2~15、好ましくは2~10、より好ましくは2~6のものである請求項1に記載のマイクロクリスタリンワックス代替物。

【請求項3】 前記ポリグリセリンが、ジグリセリン、トリグリセリン、テトラグリセリン、ペンタグリセリン、ヘキサグリセリン、ヘプタグリセリン、オクタグリセリン、ノナグリセリン、デカグリセリン、ドデカグリセリン、およびテトラデカグリセリンからなる群から選ばれた1種もしくは2種以上の混合物である請求項1に記載のマイクロクリスタリンワックス代替物。

【請求項4】 成分(a)が炭素数が好ましくは20~32、より好ましくは20~28のものである請求項1に記載のマイクロクリスタリンワックス代替物。

【請求項5】 前記成分(a)が、アラキジン酸、ヘンイコサン酸、ベヘン酸、トリコサン酸、リグノセリン酸、ペンタコサン酸、セロチン酸、ヘプタコサン酸、モンタン酸、ノナコサン酸、メリシン酸、ヘントリアコンタン酸、およびドトリアコンタン酸からなる群から選ばれた1種もしくは2種以上の混合物である請求項1に記載のマイクロクリスタリンワックス代替物。

【請求項6】 前記成分(b)が、炭素数が好ましくは6~12、より好ましくは8~12のものである請求項1に記載のマイクロクリスタリンワックス代替物。

【請求項7】 前記成分(b)が、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ウンデカン酸、およびラウリン酸からなる群から選ばれた1種もしくは2種以上の混合物である請求項1に記載のマイクロクリスタリンワックス代替物。

【請求項8】 トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、マルガリン酸、ステアリン酸、およびノナデシル酸からなる群から選ばれた1種もしくは2種以上をさらに含有する請求項1に記載のマイクロクリスタリンワックス代替物。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は鉱油由来のマイクロクリスタリンワックスの代替物に関する。さらに詳しくは、マイクロクリスタリンワックスの物性を代替し得るポリグリセリン脂肪酸エステルに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 マイクロクリスタリンワックスは、石油原油のタンクボトムの沈澱物や減圧蒸留残渣から得られる、いわゆる天然系ワックスである。その主成分は炭素数が約30~70程度のイソパラフィンで、ほかにノルマルパラフィン、ナフテン、芳香族化合物等を含む炭化水素類の混合物である。マイクロクリスタリンワックスの特長としては、主成分が前記イソパラフィンであるため、ノルマルパラフィンを主成分とするパラフィンワックスに比べて著しく微小な結晶構造を持っていること、融点が高い割には柔軟性を持っているワックスであること、可塑性および粘稠性もパラフィンワックスに比べて大きいこと、結晶成長阻害作用があること等が知られている。このようなマイクロクリスタリンワックスの用途例としては、アスファルト用可塑剤、防錆剤、紙加工、ワックス変性剤、印刷インキ、化粧品、ガムベース、電気絶縁体、医薬品、農薬等がある。マイクロクリスタリンワックスは鉱油を原料とする天産品であるため、品質の均一性や安定的供給の面で難点があり、残存する微量成分による安全性や自然環境における生分解性の面で問題が残されている。またマイクロクリスタリンワックスの上記物性を満足する代替ワックスは未だ見当たらない。

【0003】 一方、ポリグリセリンの脂肪酸エステルは例えばグリセリンの重縮合物と脂肪酸とを常法によりエステル化反応させて得られ、主にその部分エステル化物が乳化剤、可溶化剤あるいは分散剤等の非イオン界面活性物質として食品、化粧品、医薬品、樹脂や繊維等の化学品をはじめ幅広い分野で利用されている（例えば「油化学」、第35巻、第2号、第71~79頁、1986年参照）。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、マイクロクリスタリンワックスのもつ前述のような課題を解決すべくなされたもので、供給の不安がなく、マイクロクリスタリンワックスの前記物性を代替しえるエステル系物質からなる代替物を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するため、本発明者らはマイクロクリスタリンワックスの物性を代替できる種々のワックス類について鋭意検討を重ねた結果、長鎖脂肪酸および短鎖脂肪酸を含む特定の脂肪酸類とポリグリセリンとのエステルからなるワックスがその適性を有するを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】 すなわち、本発明の要旨は、ポリグリセリ

ンと、少なくとも成分(a)：炭素数が20以上の直鎖状飽和脂肪酸および成分(b)：炭素数が12以下の直鎖状飽和脂肪酸を含む2種以上の混合脂肪酸とのエステル化生成物であって、下記(i)、(ii)および(iii)の条件を満たすものであるマイクロクリスタリンワックス代替物

(i)混合脂肪酸中、成分(a)が30モル%以上、かつ成分(b)が25モル%以上である。

【0007】(ii)前記成分(a)/成分(b)=3/1~1/1(モル比)である。

【0008】(iii)ポリグリセリンを基準にしたエステル化率が90%以上である。である。

【0009】以下、本発明をさらに詳しく説明する。本発明においては、マイクロクリスタリンワックスの物性を代替し得るエステル化生成物の原料として、ポリグリセリンと2種以上の混合脂肪酸を用いる。ポリグリセリンは、グリセリン単量体を常法により重合させて得られる重合度または平均重合度が2~15、好ましくは2~10、より好ましくは2~6のものであり、具体的にはジグリセリン、トリグリセリン、テトラグリセリン、ペンタグリセリン、ヘキサグリセリン、ヘプタグリセリン、オクタグリセリン、ノナグリセリン、デカグリセリン、ドデカグリセリン、テトラデカグリセリン等を例示できる。かかるポリグリセリンは前記のものを単独で用いるが、任意の割合の混合物として用いてもよい。また通常の市販ポリグリセリンは種々の重合度のものの混合物であり、さらにグリセリン単量体の直鎖状重合物を主成分とするが、分子の一部が枝分かれた側鎖状重合物や一部が環状化した環状重合物を含むものであってもさしつかえない。

【0010】一方、2種以上の混合脂肪酸とは、少なくとも成分(a)として炭素数が20以上の直鎖状飽和脂肪酸と成分(b)として炭素数が12以下の直鎖状飽和脂肪酸とを含む混合脂肪酸をいう。成分(a)は炭素数が好ましくは20~32、より好ましくは20~28のもので、具体例としてアラキジン酸、ヘンイコサン酸、ペヘン酸、トリコサン酸、リグノセリン酸、ペンタコサン酸、セロチン酸、ヘプタコサン酸、モンタン酸、ノナコサン酸、メリシン酸、ヘントリアコンタン酸、ドトリアコンタン酸等をあげることができる。また成分(b)は炭素数が好ましくは6~12、より好ましくは8~12のもので、具体例としてカブロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カブリン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸等をあげることができる。なお前記混合脂肪酸は成分(a)および成分(b)のほかにトリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、マルガリン酸、ステアリン酸、ノナデシル酸等を混合せしめてもよい。なおこれらの脂肪酸は単独でも混合でも使用でき、また食品分野等への利用にあたっては炭素数が偶数のものが好ましい。

【0011】本発明のエステル化生成物を調製するにあたっては、以下に述べる(i)、(ii)および(iii)の各条件をすべて満足させることが重要である。すなわち(i)混合脂肪酸中、成分(a)が30モル%以上であり、かつ成分(b)が25モル%である。ここにモル%とは、ポリグリセリンを完全もしくは90%以上にエステル化するために必要とする混合脂肪酸を100モル%としたときの対象脂肪酸の含有率を示す。例えばポリグリセリンがトリグリセリンの場合、エステル化反応する脂肪酸量は5モルであり、これを100モル%とする前記割合をいう。成分(a)が30モル%以上であっても成分

(b)が25モル%未満では、エステル化生成物が硬すぎる固形物になり、マイクロクリスタリンワックスの物性に適合しない。逆に成分(a)が30モル%未満では成分(b)が25モル%以上であっても、エステル化生成物がペースト状もしくはそれに近い軟かいワックス状態になり、これもマイクロクリスタリンワックスの物性を代替することができない。また成分(a)が30モル%未満かつ成分(b)が25モル%未満のときはエステル化生成物が軟かすぎあるいは硬すぎる性状になり、本発明において所望の物性を確保できない。

【0012】次に(ii)成分(a)と成分(b)とのモル比が成分(a)/成分(b)=3/1~1/1である条件を満たす必要がある。成分(a)および成分(b)が前記(i)の条件を満足しても、両者のモル比が(ii)の条件を満たさないと、エステル化生成物の物性は軟かすぎる性状になり、マイクロクリスタリンワックスの代替物として不適である。

【0013】さらに本発明のエステル化生成物は、ポリグリセリンと、前記(i)および(ii)の条件を満足する成分(a)および成分(b)を少なくとも含有する2種以上の混合脂肪酸とが、(iii)ポリグリセリンを基準にして90%以上のエステル化率でエステル化されたものである。エステル化率が90%未満では物性が柔らかすぎあるいは硬すぎ、マイクロクリスタリンワックスの代替物としては適さない。

【0014】本発明のエステル化生成物を製造するには、例えば次のような方法によればよい。すなわちポリグリセリンの分子量または平均分子量をもとに計算した反応当量の2種以上の脂肪酸が前記(i)および(ii)の条件を満たすように混合し、ポリグリセリンとともに反応容器に仕込み、無触媒下または硫酸、塩酸、リン酸、パラトルエンスルホン酸、ニッケル、スズ、チタン、これらの酸化物、塩化物、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等のエステル化触媒の存在下、無溶媒中もしくはキシレン、トルエン等の非水性有機溶媒を共存させ、エステル化反応が進行しかつ着色や分解が起こりにくい温度域つまり約100~250℃、好ましくは150~230℃で10~20時間エステル化反応を行う。エステル化率の上昇は反応物の酸価あるいは水酸基価を測定し、そ

の低減割合によって追跡できる。ついで必要に応じてエステル化反応物より触媒を除去し、活性炭による脱色、減圧による脱臭等の精製処理を施すことにより本発明のエステル化生成物を得ることができる。

【0015】本発明のエステル化生成物は、前記(iii)の条件を満たすことにより、イソパラフィンに類似する枝分かれした分子構造のものを含有するため、マイクロクリスタリンワックスの物性に似かよった性状となる。また原料として炭素数が偶数の脂肪酸を用いることにより、食品分野における利用も可能である。

【0016】

【実施例】

(製造例1) ジグリセリン79.9gと、ベヘン酸327.5gおよびラウリン酸192.6g (脂肪酸組成はベヘン酸:50モル%、ラウリン酸:50モル%で、ベヘン酸/ラウリン酸=1/1(モル比))とを1リットル四つ口フラスコに仕込み、還流溶剤としてキシレン

(仕込量の5重量%)を加えて無触媒で窒素を吹き込みながら220℃にて12時間エステル化反応を行い、反応物の酸価が低下しなくなった時点を反応終点とした。ついで室温まで冷却後、活性炭を用いて脱色処理、さらに水蒸気を吹込み脱臭処理を施して淡黄色の固体状エステル化生成物(試料Aとする)485gを得た。このものの一般分析値は、酸価:0.3、水酸基価:4.2、ケン化価:184であり、ジグリセリンの98%がエステル化されていた。

【0017】(製造例2~5)表1に示す原料および条件を用いて、製造例1と同様にエステル化反応および精製処理を行い、淡黄色ないし黄色の4種の固体状エステル生成物(試料B~E)を得た。またこれらの一般分析値を試料Aとともに同表にまとめた。

【0018】

【表1】

表1 エステル化生成物の製造条件と一般分析値 (製造例)

| 製造例                      | 1            | 2            | 3            | 4            | 5            |
|--------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| ポリグリセリン                  | ジグリセリン       | トリグリセリン      | ヘキサグリセリン     | ヘキサグリセリン     | デカグリセリン      |
| 混合脂肪酸                    |              |              |              |              |              |
| 成分(a)(モル%) <sup>*1</sup> | パルミ酸(50)     | パルミ酸(67)     | パルミ酸(75)     | ミリスチ酸(37.5)  | ステアリン酸(33)   |
| 成分(b)(モル%) <sup>*1</sup> | ラウリン酸(50)    | カプリル酸(33)    | カプリル酸(25)    | カプリル酸(37.5)  | カプリル酸(33)    |
| その他成分(モル%) <sup>*1</sup> |              |              |              | ミリスチ酸(25)    | パルミチン酸(17)   |
| 成分(a)/成分(b)<br>のモル比(モル数) | 1/1<br>(2/2) | 2/1<br>(4/2) | 3/1<br>(6/2) | 1/1<br>(3/3) | 1/1<br>(4/4) |
| 試料記号                     | A            | B            | C            | D            | E            |
| 酸価                       | 0.3          | 0.3          | 0.4          | 0.5          | 0.5          |
| 水酸基価                     | 4.2          | 5.8          | 10.4         | 12.6         | 16.1         |
| ケン化価                     | 184          | 175          | 156          | 157          | 153          |
| エステル化率(%) <sup>*</sup>   | 98           | 97           | 94           | 93           | 91           |

\*1 ポリグリセリンを完全もしくは90%以上にエステル化するために要する

混合脂肪酸中の対象脂肪酸の含有率を示す(以下同じ)。

\*2 ポリグリセリンを基準にして水酸基価から算出した(以下同じ)。

(比較製造例1～5)表2に示す原料および条件を用いて、製造例1と同様にエステル化反応および精製処理を行い、淡黄色ないし黄色の5種のエステル化生成物(試料a～e)を得た。これらの試料の一般分析値を同表に

まとめた。

【0019】

【表2】

表2 エステル化生成物の製造条件と一般分析値(比較製造例)

| 比較製造例                    | 1            | 2            | 3            | 4            | 5            |
|--------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| モノリガリセリン                 | ジカグリセリン      | テトラグリセリン     | ヘキサグリセリン     | ヘキサグリセリン     | ヘキサグリセリン     |
| 混合脂肪酸                    |              |              |              |              |              |
| 成分(a)(モル%)               | モノ酸(25)      | ヘン酸(33)      | ヘン酸(37.5)    | ヘン酸(100)     | モノ酸(25)      |
| 成分(b)(モル%)               | カプリル酸(25)    | カプリル酸(17)    | カプリル酸(50)    |              | カプリル酸(12.5)  |
| その他成分(モル%)               | ミリスチン酸(50)   | ステアリン酸(50)   | ステアリン酸(12.5) |              | パルミチン酸(50)   |
| 成分(a)/成分(b)<br>のモル比(モル数) | 1/1<br>(1/1) | 2/1<br>(2/1) | 3/4<br>(3/4) | 1/0<br>(8/0) | 2/1<br>(2/1) |
| 試料記号                     | a            | b            | c            | d            | e            |
| 酸価                       | 0.6          | 0.4          | 0.4          | 0.4          | 0.5          |
| 水酸基価                     | 8.6          | 12.7         | 16.9         | 4.8          | 30.7         |
| ケン化価                     | 189          | 160          | 187          | 141          | 156          |
| エステル化率(%)                | 96           | 93           | 92           | 97           | 84           |

(試験例) 製造例1～5で試作した試料A～E、比較製造例1～5で試作した試料a～eおよびマイクロクリスタリンワックス(市販品)の各物性を測定し、比較検討した(表3参照)。その結果、試料A～Eはマイクロクリスタリンワックスの物性に極めて類似しており、代替物としての適性をもつことがわかった。一方、試料a～

eはマイクロクリスタリンワックスに比べて高融点あるいは低融点あるいは軟かすぎあるいは硬すぎるため、マイクロクリスタリンワックスの代替物としては不適切であった。

【0020】

【表3】

表3 エステル化生成物の物性

| 試料<br>記号               | 融点 <sup>*1</sup><br>(℃) | 針入度 <sup>*2</sup> | 味    | 臭い | 生分解性 <sup>*3</sup> |
|------------------------|-------------------------|-------------------|------|----|--------------------|
| A                      | 58~72                   | 20                | 無味   | 無臭 | ○                  |
| B                      | 55~70                   | 18                | "    | "  | ○                  |
| C                      | 62~74                   | 18                | "    | "  | ○                  |
| D                      | 60~75                   | 21                | "    | "  | ○                  |
| E                      | 55~80                   | 25                | "    | "  | ○                  |
| a                      | 55~65                   | 60                | 無味   | 無臭 | ○                  |
| b                      | 63~70                   | 3                 | "    | "  | ○                  |
| c                      | 60~68                   | 55                | "    | "  | ○                  |
| d                      | 71~72                   | 1                 | "    | "  | ○                  |
| e                      | 60~75                   | 43                | 苦味あり | "  | ○                  |
| マイクロ<br>クリスタリン<br>ワックス | 56~74                   | 25                | 無味   | 無臭 | ×                  |

\*1 融点測定装置（ヤナコ機器開発研究所製、MP500D）を用いて測定した。

\*2 試験法：ASTM D1321-76（25℃）によった。

\*3 ヘキサン100mlに試料5gを溶解させ、これに1重量%リパーゼ（名鶴産業（株）製、リパーゼOF）水溶液50mlを加え、40℃で6時間攪拌した後に酸価を測定し、比較評価した。

#### 【0021】

【発明の効果】本発明によれば、石油起源のマイクロクリスタリンワックスの物性を代替し得るエステル化生成物を安定して提供できる。本発明のエステル化生成物は慣用的原料から製造でき、また生分解性の良いエステル

化合物であるから、安全性の要求が高い食品、医薬品、化粧品等をはじめマイクロクリスタリンワックスが利用されている分野においてその代替ワックスとして用いることができる。